

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-226588

(43)Date of publication of application : 21.08.2001

---

(51)Int.Cl.

C08L 79/08

C08G 73/14

C08K 5/541

C08K 5/544

C08K 5/548

C08L 27/12

C08L 81/02

---

(21)Application number : 2000-041760

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 18.02.2000

(72)Inventor : MIYOSHI TSUTOMU

YAMADA TOSHIAKI

BAN HAJIME

---

### (54) RESIN COMPOSITION

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a resin composition that is excellent in sliding characteristics (PV value, friction and abrasion characteristics) and is excellent in heat resistance, melt flowing characteristics, strength and toughness.

**SOLUTION:** This resin composition comprises 100 pts.wt. (total of the following components (A)-(C) of a resin component composed of (A) an aromatic polyamideimide resin obtained by reacting an aromatic tricarboxylic anhydride or a mixture of an aromatic tricarboxylic anhydride and an aromatic tetracarboxylic anhydride with a diisocyanate compound, wherein an imide group generation reaction is allowed to proceed after 70% or more of this amidation reaction has been completed, (B) a polyarylene sulfide resin and (C) a fluororesin, and 0.01-10 pts.wt. of (D) a silane compound comprising at least one type of functional group selected from the group consisting of amino group, a ureide group, epoxy group, isocyanate group and mercapto group.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-226588

(P2001-226588A)

(43) 公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページ <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L	79/08	C 0 8 L 79/08	C 4 J 0 0 2
C 0 8 G	73/14	C 0 8 G 73/14	4 J 0 4 3
C 0 8 K	5/541	C 0 8 K 5/541	
	5/544	5/544	
	5/548	5/548	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-41760(P2000-41760)	(71) 出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番2号
(22) 出願日	平成12年2月18日 (2000.2.18)	(72) 発明者	三好 努 茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学 株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	山田 敏明 茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学 株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	伴 一 茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学 株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 摺動特性 (P V 値、摩擦、摩耗特性) に優れ、かつ耐熱性、溶融時の流動性及び強度、靱性に優れた樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 芳香族トリカルボン酸無水物、または芳香族トリカルボン酸無水物と芳香族テトラカルボン酸無水物を、ジイソシアネート化合物と反応させるのに際し、アミド化反応が70%以上終了してから、イミド基の生成反応を行わせて得られる芳香族ポリアミドイミド樹脂、(B) ポリアリーレンスルフィド樹脂、及び (C) フッ素樹脂からなる樹脂成分の合計100重量部に対して、(D) アミノ基、ウレイド基、エポキシ基、イソシアネート基、及びメルカプト基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を含有するシラン化合物0.01~10重量部を含有せしめてなる樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 芳香族トリカルボン酸無水物、または芳香族トリカルボン酸無水物と芳香族テトラカルボン酸無水物を、ジイソシアネート化合物と反応させるに際し、アミド化反応が70%以上終了してから、イミド基の生成反応を行わせて得られる芳香族ポリアミドイミド樹脂、(B) ポリアリーレンスルフィド樹脂、及び (C) フッ素樹脂からなる樹脂成分の合計100重量部に対して、(D) アミノ基、ウレイド基、エポキシ基、イソシアネート基、及びメルカプト基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を含有するシラン化合物0.01~10重量部を含有せしめてなる樹脂組成物。  
【請求項2】 アミド化反応を50~100℃、イミド化反応を100~200℃で行って得られる芳香族ポリアミドイミド樹脂を使用する請求項1に記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、摺動特性(PV値、摩擦、摩耗特性)に優れ、かつ耐熱性、溶融時の流動性及び強度、靱性に優れた新規な樹脂組成物に係わる。

【0002】

【従来の技術】芳香族ポリアミドイミド樹脂は、耐熱性、機械的強度、電気特性、耐薬品性に優れ、しかも自己潤滑性をもつプラスチック材料である。しかしながら、ワニス、フィルム用途以外は、溶融流動性に劣り、ほとんどのものは射出成形が困難な場合が多い。そのため、コンプレッションモールド法による成形を行っているのが現状である。

【0003】一方、ポリフェニレンスルフィド樹脂(以下、PPS樹脂と略記)に代表されるポリアリーレンスルフィド樹脂(以下、PAS樹脂と略記)は、耐熱性、電気特性、耐溶剤性に優れ、特に溶融流動性が優れているのが特徴である。また、充填材等を用いて強化することにより、優れた機械強度、剛性及び寸法安定性を付与せしめることが知られており、電気・電子部品、自動車部品、機械部品さらにはギア、軸受け、カムといった摺動部品等の各所成形用途に広く用いられている。特に軸受け等の摺動部材として使用する場合、卓越した機械強度を有するゆえに、高速・高荷重条件下での用途を目的とした研究が数多くなされている。

【0004】しかしながら、PAS樹脂自体は自己潤滑性に乏しいので、摺動性を付与する目的で潤滑剤として二硫化モリブデン、グラファイト、フッ素樹脂、鉱油等を添加し、必要によっては強化充填材を複合させた組成物が知られている。

【0005】ところが、潤滑剤を添加した場合においても、PAS樹脂との親和性に乏しく潤滑剤の分散不良から潤滑性が充分発現されなかったり、機械強度の低下、

外観不良などの問題があった。特にフッ素樹脂の場合、高温での溶融混練においては再凝集が起こり、射出成形時に成形品の外観を著しく損ない、さらには潤滑性の発現不足や、大幅な機械強度の低下が見られる等の欠点が多かった。

【0006】これらの問題点を解決するために、有機シラン化合物の添加が有効なことが知られており、例えば潤滑剤としてポリテトラフロロエチレン(以下、PTFEと略記)を含み強化充填材で強化されたPAS樹脂に特定の有機シラン化合物を添加することによって、PTFEの分散性を高め、潤滑性、機械強度、外観の良好な樹脂組成物が得られることが提案されている(特開平11-279405、特開昭62-232457)。

【0007】しかしながら、より負荷の大きな摺動部材への適用を考えた場合、上記の樹脂組成物においても耐熱性の面でなお不足しており、摺動特性(摩擦、摩耗及びPV値)において所望の物性を得ることが出来ない等の問題点があることを見いだした。即ち、耐熱性、摺動特性に優れ、かつ溶融時の流動性、強度、靱性に優れたバランスのとれた材料は未だ得られていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする問題点は、従来の技術を用いてPAS樹脂及びフッ素樹脂を配合し、有機シラン化合物を添加した組成物における、耐熱性、摺動特性、溶融時の流動性、強度、及び靱性の改良することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 芳香族トリカルボン酸無水物、または芳香族トリカルボン酸無水物と芳香族テトラカルボン酸無水物を、ジイソシアネート化合物と反応させるに際し、アミド化反応が70%以上終了してから、イミド基の生成反応を行わせて得られる芳香族ポリアミドイミド樹脂、(B) ポリアリーレンスルフィド樹脂、及び(C) フッ素樹脂からなる樹脂成分の合計100重量部に対して、(D) アミノ基、ウレイド基、エポキシ基、イソシアネート基、及びメルカプト基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を含有するシラン化合物0.01~10重量部を含有せしめてなる樹脂組成物である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物に使用される(A) 成分の芳香族ポリアミドイミド樹脂の製造は、一般には、重合温度、反応時間、触媒添加方法を適切に行うことによりアミド化反応とイミド化反応を制御することにより行うことが出来るが、基本的にはアミド基の生成反応が実質的に終了するまでイミド基の生成反応が起こらない条件でアミド化反応を行い、ついでイミド化反応を行う条件で実施するのであれば差し支えない。

【0011】本発明の芳香族ポリアミドイミド樹脂を得るため、アミド化反応終了後、イミド化反応をさせる方

法としては、重合温度を制御する方法が簡便である。即ち、芳香族トリカルボン酸無水物（一部芳香族テトラカルボン酸無水物を含む場合も含む）とジイソシアネート化合物を溶媒中50～100℃、好ましくは60～100℃、更に好ましくは80～100℃の温度範囲で反応させ、アミド化反応が70%以上、好ましくは80%、更に好ましくは90%、最も好ましくは、95%以上終了してから、通常100～200℃、好ましくは105～180℃、更に好ましくは110～180℃の温度範囲でイミド化反応を行わせる方法である。

【0012】芳香族トリカルボン酸無水物（一部、芳香族テトラカルボン酸無水物を含む場合も含む。）とジイソシアネート化合物との反応温度は、重要な条件であり、これを制御することにより、本発明に使用される樹脂組成物を構成する芳香族ポリアミドイミド樹脂を製造することが出来る。各段における温度は、その温度範囲内であれば、いかように設定しても構わない。例えば、昇温させても、一定温度に保っても、またこの組み合わせであっても構わないが、一定温度に保つのが望ましい。各段の温度がこの範囲より低い場合は、アミド基及びイミド基の生成反応が完結せず、その結果、得られた芳香族ポリアミドイミド樹脂の重合度があがらないため、本発明の樹脂組成物が脆いものとなる。アミド化の温度が上記範囲より高い場合は、アミド基の生成反応とイミド基の生成反応が同時に起こるため、得られた芳香族ポリアミドイミド樹脂は熔融流動性及び滞留安定性の劣ったものになり、本発明の樹脂組成物の滞留安定性も劣るものとなる。

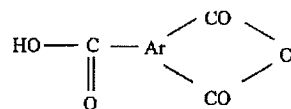
【0013】芳香族トリカルボン酸無水物とジイソシアネート化合物との反応時間は、アミド化反応は30分～

5時間、好ましくは30分から2時間であり、イミド化反応は、30分から10時間、好ましくは1時間から8時間である。反応時間がこれよりも短すぎると、得られた芳香族ポリアミドイミドの重合度があがらないため、本発明の樹脂組成物が脆いものとなる。一方、反応時間が長すぎると、得られた芳香族ポリアミドイミド樹脂は熔融流動性の劣ったものとなり、本発明の樹脂組成物中での該芳香族ポリアミドイミドの分散性が悪くなり、所望の性能が得られない。本発明の芳香族ポリアミドイミド樹脂を製造するに際して、アミド基の成分とイミド基の成分を重合反応の間、追跡する必要がある。この方法としては、公知の赤外分光法、ガスクロマトグラム法等により行うことが可能である。

【0014】本発明を構成する樹脂組成物に使用する芳香族ポリアミドイミド樹脂を製造するために使用する芳香族トリカルボン酸は、次の一般式で示される化合物である。

【0015】

【化1】

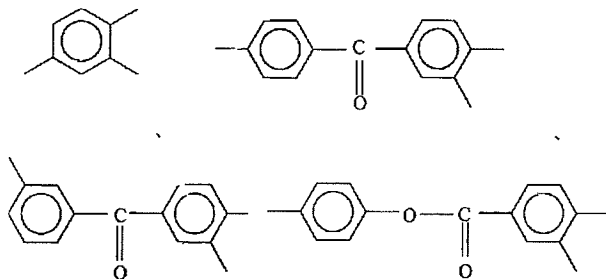


（式中、Arは少なくとも1つのベンゼン環を含む3価の芳香族基を示す。）

【0016】Arの具体例としては、以下のものが例示されるが、2種以上の化合物を混合して使用することもできる。

【0017】

【化2】

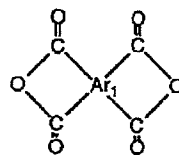


これらのうち、芳香族トリカルボン酸無水物としては、トリメリット酸無水物が好ましい。

【0018】上記芳香族トリカルボン酸無水物の0～50モル%を芳香族テトラカルボン酸無水物に代えることも可能である。しかし、上記範囲より、芳香族テトラカルボン酸無水物が多いと、得られる芳香族ポリアミドイミド樹脂が脆くなる傾向がある。芳香族テトラカルボン酸無水物は、下記一般式で表される化合物である。

【0019】

【化3】

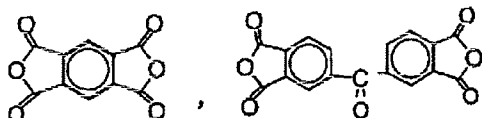


（式中、Ar<sub>1</sub>は少なくとも1つのベンゼン環を含む3価の芳香族基を示す。）

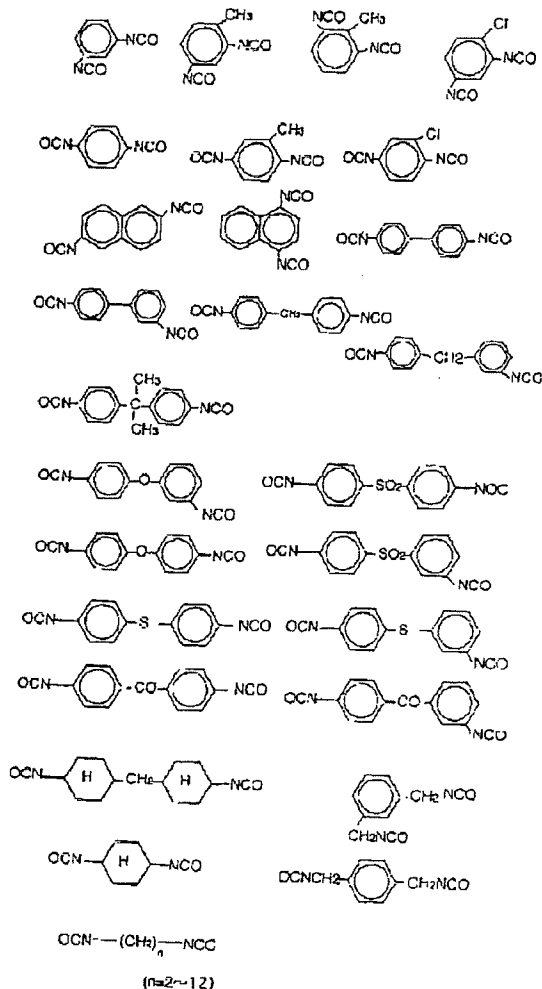
【0020】芳香族テトラカルボン酸無水物の具体例としては、以下のものである。

【0021】

【化4】



【００２２】本発明を構成する樹脂組成物に用いられる



【0026】特に好ましいものとして、*m*-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、メチレンジ（4-フェニルイソシアネート）を挙げることが出来る。

【００２７】本発明に用いる樹脂組成物に好適な芳香族ポリアミドイミド樹脂を製造するためには、芳香族トリカルボン酸無水物成分（前述のジカルボン酸、テトラカルボン酸無水物を含むことが出来る）とジイソシアネート成分は、それぞれのモル数をＡ、Ｂとしたとき両者の

芳香族ポリアミドイミド樹脂を製造するために使用するジイソシアネート化合物とは下記一般式で示される化合物である。

【0023】 $O=C=N-R-N=C=O$

(式中、Rは、2価の芳香族基及び／または脂肪族基)

【0024】その具体例としては、以下のものが上げられるが、2種以上の化合物を混合して用いることもできる。

【0025】

【化5】

モル比は、 $0.9 < A/B < 1.1$  に保たれることが望ましく、より好ましくは、 $0.99 < A/B < 1.01$  に保たれることである。

【0028】本発明においては、芳香族ポリアミドイミド樹脂を円滑に製造するため、溶媒が使用される。使用される溶媒は、ジイソシアネート化合物に対して、不活性なものであれば、特に限定無く、具体的には、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等の生成する芳香族ポリアミドイミドに相溶性を有する溶媒、及びニトロ

ベンゼン、ニトロトルエン等の生成する芳香族ポリアミドイミドと相溶性を有しない極性溶媒を挙げることが出来る。これらは単独で使用しても、混合して使用しても差し支えない。しかし、好ましくは、ポリアミドイミドと相溶性を有するN-メチルピロリドン又はジメチルホルムアミド等の溶媒である。また、これらの溶媒の使用量は、モノマー原料の溶媒に対する割合で0.1~4モル/リットルである。

【0029】本発明に用いる樹脂組成物を構成する芳香族ポリアミドイミド樹脂の製造には、各種触媒を使用できるが、溶融時の成形加工性を損なわないためには、その使用量は最小限に止めるべきであり、重合速度が十分な水準にある限りは、使用しないことが望ましい。触媒の具体例を例示するならば、ピリジン、キノリン、イソキノリン、トリメチルアミン、N,N-ジエチルアミン、トリエチルアミン、等の第3級アミン、酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト等の弱酸の金属塩、重金属塩、アルカリ金属塩等を挙げることが出来る。

【0030】また、溶媒、モノマー等から構成される重合系の含有水分は、通常500ppm以下に保つことが望ましく、より好ましくは100ppm以下、最も好ましくは50ppm以下に保つことである。系内の含有水分量が500ppmを超えると、本発明の芳香族ポリアミドイミドの重合度が上がらないので好ましくない。

【0031】本発明の樹脂組成物を構成する芳香族ポリアミドイミド樹脂は、メタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ヘプタン、トルエン等の脂肪族或いは芳香族の炭化水素類により沈殿、洗浄することにより粉末として回収されるが、重合溶媒を直接濃縮してもかまわない。更には、ある程度まで濃縮した後、押出機等で減圧下に溶媒を除去しベレット化する方法を行うこともできる。

【0032】本発明に用いる樹脂組成物に好適な芳香族ポリアミドイミド樹脂の重合度は、ジメチルホルムアミド中30℃で濃度1g/dlで測定した還元粘度で表示するならば、一般に0.15dl/g~1.0dl/gであり、より好ましくは0.2dl/g~0.6dl/gであり、最も好ましくは0.2~0.5dl/gである。

【0033】また、本発明の樹脂組成物に使用される(B)成分であるPAS樹脂とは、式 $[-Ar_2-S-]$ (但し、 $-Ar_2-$ は、アリーレン基である。)で表されるアリーレンスルフィドの繰返し単位を主たる構成要素とする芳香族ポリマーである。 $[-Ar_2-S-]$ を1モル(基本モル)と定義すると、本発明で使用するPASは、この繰返し単位を通常50モル%以上、好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上含有するポリマーである。アリーレン基としては、例えば、p-フェニレン基、m-フェニレン基、置換フェニレン基(置換基は、好ましくは炭素数1~6のアルキル基、またはフェニル基である。)、p、p'-ジフェニ

レンスルホン基、p、p'-ビフェニレン基、p、p'-ジフェニレンカルボニル基、ナフチレン基などを挙げることができる。PAS樹脂としては、主として同一のアリーレン基を有するポリマーを好ましく用いることができるが、加工性や耐熱性の観点から、2種以上のアリーレン基を含んだコポリマーを用いることもできる。

【0034】これらのPAS樹脂の中でも、p-フェニレンスルフィドの繰返し単位を主構成要素とするPPS樹脂が、加工性に優れ、しかも工業的に入手が容易であることから特に好ましい。この他に、ポリアリーレンケトンスルフィドなどを使用することができる。コポリマーの具体例としては、p-フェニレンスルフィドの繰返し単位とm-フェニレンスルフィドの繰返し単位を有するランダムまたはブロックコポリマー、フェニレンスルフィドの繰返し単位とアリーレンケトンスルフィドの繰返し単位を有するランダムまたはブロックコポリマー、フェニレンスルフィドの繰返し単位とアリーレンスルホンスルフィドの繰返し単位を有するランダムまたはブロックコポリマーなどを挙げることができる。これらのPASは、結晶性ポリマーであることが好ましい。また、PAS樹脂は、靱性や強度の観点から、直鎖状ポリマーであることが好ましい。このようなPAS樹脂は、極性溶媒中で、アルカリ金属硫化物とジハロゲン置換芳香族化合物とを重合反応させる公知の方法(例えば、特公昭3-33775号公報)により得ることができる。

【0035】アルカリ金属硫化物としては、例えば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウムなどを挙げることができる。反応系中で、NaSHとNaOHを反応させることにより生成させた硫化ナトリウムなども使用することができる。ジハロゲン置換芳香族化合物としては、例えば、p-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、p-ジブロモベンゼン、2,6-ジクロロナフタリン、1-メトキシ2,5-ジクロロベンゼン、4,4'-ジクロロビフェニル、3,5-ジクロロ安息香酸、p、p'-ジクロロジフェニルエーテル、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホキシド、4,4'-ジクロロジフェニルケトンなどを挙げることができる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0036】PASに多少の分岐構造または架橋構造を導入するために、1分子当たり3個以上のハロゲン置換基を有するポリハロゲン置換芳香族化合物を少量併用することができる。ポリハロゲン置換芳香族化合物の好ましい例としては、1,2,3-トリクロロベンゼン、1,2,3-トリブロモベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリブロモベンゼン、1,3,5-トリクロロベンゼン、1,3,5-トリブロモ

ベンゼン、1, 3-ジクロロ-5-ブロモベンゼンなどのトリハロゲン置換芳香族化合物、及びこれらのアルキル置換体を挙げることができる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。これらの中でも、経済性、反応性、物性などの観点から、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、及び1, 2, 3-トリクロロベンゼンがより好ましい。

【0037】極性溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドンなどのN-アルキルピロリドン、1, 3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン、テトラアルキル尿素、ヘキサアルキル燐酸トリアミドなどに代表されるアプロチック有機アミド溶媒が、反応系の安定性が高く、高分子量のポリマーが得られやすいので好ましい。本発明で使用するPASは、温度310℃、剪断速度1200/秒で測定した溶融粘度が、通常10~600 Pa・s、好ましくは50~550 Pa・s、より好ましくは70~550 Pa・sである。溶融粘度が異なる2種以上のPASをブレンドして使用する場合には、ブレンド物の溶融粘度が前記範囲内にあることが好ましい。また、PASの溶融粘度が100 Pa・s以上であることが、機械的強度や靱性などの観点から特に望ましい。PASの溶融粘度が小さすぎると、機械的強度や靱性などの物性が不充分となる恐れがある。PASの溶融粘度が大きすぎると、溶融流動性が不充分となり、射出成形性や押出成形性が不充分となる恐れがある。

【0038】本発明で使用するPASは、重合終了後の洗浄したものを使用することができるが、さらに、塩酸、酢酸などの酸を含む水溶液、あるいは水-有機溶剤混合溶液により処理したものや、塩化アンモニウムなどの塩溶液で処理を行ったものなどを使用することが好ましい。特に、アセトン：水=1：2（容積比）に調整した混合溶媒中でのpHが8以下を示すようになるまで洗浄処理したPASを用いると、樹脂組成物の溶融流動性及び機械的物性をより一層向上させることができる。

【0039】本発明で使用するPASは、100μm以上の平均粒子径を有する粒状物であることが望ましい。PASの平均粒子径が小さすぎると、押出機による溶融押出しの際、フィード量が制限されるため、樹脂組成物の押出機内での滞留時間が長くなり、樹脂組成物の劣化等の問題が生じる恐れがある。また、製造効率上も望ましくない。

【0040】本発明の樹脂組成物の（C）成分であるフッ素樹脂は、特に制限はなく、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、ポリクロトリフルオロエチレン（PCTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン/テトラ

フルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニル、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、エチレン/クロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、プロピレン/テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン/クロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン/エチレン/イソブチレン共重合体、エチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン/エチルビニルエーテル共重合体等を挙げることができる。これらの中でも、耐熱性、撓動性などの点で、PTFE、FEP、PFAなどが好ましい。

【0041】本発明の樹脂組成物の（D）成分である官能基含有シラン化合物とは、アミノ基、ウレイド基、エポキシ基、イソシアネート基、及びメルカプト基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を含有するシラン化合物である。官能基含有シラン化合物は、通常、これらの官能基のうちのいずれか1個を分子中に含有するものであればよいが、場合によっては、これらの官能基の2種以上を分子中に含有するものであっても良い。また、本発明で使用するシラン化合物は、通常、前記の如き官能基を分子中に含有するアルコキシシランまたはハロシランである。官能基含有シラン化合物の具体例としては、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのアミノ基を含有するシラン化合物；γ-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルメチルトリメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルメチルトリエトキシシラン、γ-(2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基を含有するシラン化合物；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランなどのエポキシ基を含有するシラン化合物；γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルエチルジメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルエチルジエトキシシラン、

γ-イソシアネートプロピトリクロロシランなどのイソシアネート基を含有するシラン化合物；γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルエチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、β-メルカプトエチルトリメトキシシラン、β-メルカプトエチルトリエトキシシラン、β-メルカプトエチルジメトキシシランなどのメルカプト基を含有するシラン化合物；等が挙げられる。

【0042】これらの官能基を含有するシラン化合物は、好ましくは、アミノ基、ウレイド基、エポキシ基、イソシアネート基、及びメルカプト基からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を含有するアルコキシシラン化合物またはハロシラン化合物である。また、官能基を含有するアルコキシシラン化合物は、好ましくは、官能基で置換されたアルキル基とアルコキシ基とを有する官能基置換アルキル・アルコキシシラン化合物である。官能基置換アルキル・アルコキシシラン化合物は、好ましくは、官能基で置換されたアルキル基の炭素原子数が1～4個で、かつ、アルコキシ基の炭素原子数が1～4個のシラン化合物、すなわち「官能基置換(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル・(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルコキシシラン化合物」である。このような官能基置換アルキル・アルコキシシラン化合物としては、例えば、γ-アミノプロピル・トリアルコキシシラン化合物、γ-グリシドキシプロピル・トリアルコキシシラン、γ-メルカプトプロピル・トリアルコキシシラン、γ-イソシアネートプロピル・トリアルコキシシラン、またはγ-ウレイドプロピル・トリアルコキシシランなどが、添加効果に優れ、しかも入手が容易であるものとして例示することができる。

【0043】これらの官能基含有シラン化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。官能基含有シラン化合物の配合割合は、(A)芳香族ポリアミドイミド樹脂、(B)PAS樹脂、及び(C)フッ素樹脂の合計量100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.05～8重量部、より好ましくは0.1～5重量部である。これらの官能基含有シラン化合物の配合割合が小さすぎると、添加による機械的特性の改良効果が小さく、逆に、大きすぎると、成形加工過程でガスを発生しやすく、成形品にボイドが生じやすくなる。官能基含有シラン化合物は、多くの場合、樹脂成分100重量部に対して、0.3～2重量部程度で十分な効果を発揮することができる。ただし、多量の充填材を配合する場合などは、十分な相溶性を得るために、樹脂成分に対して比較的多量の官能基含有シラン化合物を配合することが好ましい。樹脂成分と各種添加剤とを含有する樹脂組成物を基準にすると、官能基含有シラン化合物は、通常、0.1～2重量%、好ましくは0.3～1重量%程度で相溶化の効果を発揮することができる。

【0044】本発明に使用する樹脂組成物は、芳香族ポリアミドイミド樹脂、PAS樹脂、フッ素樹脂及び官能基含有シラン化合物を熔融混練りして製造される。熔融混練り温度は250～400℃、好ましくは280～360℃である。混練り方法は、押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、又はミキシングロールその他で行うことが出来るが、好ましくは、2軸押出機による方法である。

【0045】本発明に使用される樹脂組成物には、所望に応じて、充填材、顔料、滑剤、可塑剤、安定剤、紫外線剤、難燃剤、及び難燃助剤等の添加剤や、他の樹脂などが適宜配合され得る。

【0046】充填材の例としては、ガラスビーズ、ウオラストナイト、マイカ、タルク、カオリン、二酸化珪素、クレー、アスベスト、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、シリカ、ケイソウ土、グラファイト、カーボランダム、二硫化モリブデンに代表される鉱物質充填材；ガラス繊維、ガラスミルドファイバー、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維、ボロン繊維、及び炭化珪素繊維等の繊維状充填剤を挙げることが出来る。充填材は、樹脂組成物に対して、1～70重量%使用することが出来る。好ましい充填材は、ガラス繊維、ガラスミルドファイバー、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維であり、ウレタン、アミノ系等のシランカップリング剤で処理したものが好適に使用できる。

【0047】顔料としては、酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛等が例示できる。

【0048】滑剤としては、鉱物油、シリコン油、エチレンワックス、ポリプロピレンワックス、ステアリン酸ナトリウムなどの金属塩、モンタン酸ナトリウム等の金属塩、モンタン酸アミドなどが代表的なものとして例示される。

【0049】難燃剤としては、トリフェニルフォスフェートのようなリン酸エステル類、デカブロモビフェニル、ペンタブロモトルエン、プロモ化エポキシ樹脂、等の臭化化合物；メラミン誘導体などの含窒素リン化合物等が挙げられる。更に、難燃助剤を使用しても良く、その例としては、アンチモン、ほう素、亜鉛等の化合物等が挙げられる。

【0050】その他樹脂の例としては、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル類、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、及びポリエーテルエーテルケトン等の芳香族樹脂が挙げられる。

【0051】本発明の樹脂組成物の成分(A)及び(B)は、両者の合計100重量%に対して、(A)成分の芳香族ポリアミドイミド樹脂は、通常5～95重量%、好ましくは20～70重量%、より好ましくは20～65重量%であり、(B)成分のポリアリーレンスル



フィド樹脂は、通常95～5重量%、好ましくは80～30重量%、より好ましくは80～35重量%である。(A)成分が95重量%を超えると溶融時の流動性が低下し、5重量%未満になると耐熱性が低下する。また、(C)成分のフッ素樹脂は、(A)と(B)の合計量100重量部に対して、通常5～50重量部、より好ましくは5～40重量部を配合する。(C)成分が、50重量部を超えると機械強度の低下が見られ、5重量部未満であると摺動性が低下する。

【0052】本発明においては、上記のような(A)芳香族ポリアミドイミド樹脂と(B)PAS樹脂及び(C)フッ素樹脂を含有する樹脂成分100重量部に対して、(D)官能基含有シラン化合物0.01～10重量部を含有せしめてなる樹脂組成物を得るが、成形は、通常の射出成形法によって行われ、シリンダー温度は、290～360℃の範囲で行い、金型は十分な耐熱性を得るために120～160℃にすることが望ましい。また、耐熱性を改良し、且つ残留応力を取り除く目的で成形後に熱処理することが望ましい。特に、金型温度が120℃より低い温度で成形した場合は熱処理するのが好ましい。熱処理の方法は、特に限定されるものではなく、例えば通常の熱風式オープン、電子レンジまたはオープンレンジを用いられる。熱処理温度は、150～300℃、好ましくは180～280℃、最も好ましくは、200～260℃で30秒～48時間、好ましくは1時間～36時間常圧もしくは減圧で行うこともできる。

#### 【0053】

【実施例】本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、下記の実施例および比較例に用いる物質は下記のもの及び合成例で製造したものである。

#### 【0054】〔合成例1〕

(芳香族ポリアミドイミド樹脂の製造)含水量15ppmのN-メチルピロリドン、3リットルを5リットルの攪拌機、温度計、先端に塩化カルシウムを充填した乾燥管を装着した環流冷却管を備えた反応器に仕込んだ。ここに無水トリメリット酸 555g (50モル%)、続いて2,4-トリレンジイソシアネート 503.3g (50モル%)を加えた。無水トリメリット酸添加時の系内の水分は、30ppmであった。最初、室温から20分を要して内容物温度を90℃とし、この温度で50分間重合を行った。重合を行いながら、2,4-トリレンジイソシアネートのイソシアネート基の減少量とイミド基の生成量を測定した。測定方法は、少量の反応液を注射器でサンプリングし赤外分光法でイソシアネート基の2276 $\text{cm}^{-1}$ の吸収を定量することにより行った。50分間重合を行ったところイソシアネート基の量は、50モル%に減少した。この時、イミド基の吸収は全く認められなかった。これによりイミド化の反応が起こるまでにアミド化反応が終了したことを確認

した。その後、15分を要して115℃に昇温し、この温度に保ったまま重合を8時間継続した。重合終了後、ポリマー溶液を6リットルのメタノール中に強力な攪拌下に滴下した。析出したポリマーを吸引濾別し、さらにメタノール中に再分散させて良く洗浄し濾別後、135℃で6時間乾燥を行いポリアミドイミド粉末を得た。ジメチルホルムアミド溶液(濃度1.0g/dl)でこのものの30℃における還元粘度を測定したところ0.25dl/gであった。

#### 【0055】実施例1

合成例1で製造した芳香族ポリアミドイミド樹脂(以下、PAI樹脂と略記することがある。)50重量部、PPS樹脂(呉羽化学工業(株)製W-205A、310℃における剪断速度1200/秒で測定した溶融粘度が、100Pa·s)40重量部及びPTFE(旭硝子(株)製フルオンルブリカントL-169J)10重量部に、官能基含有シラン化合物(GE東芝シリコン(株)製 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン; TSL8331)1.0重量部をブレンドし、2軸押出機を用いて320℃で溶融混練りしてペレット化し、樹脂組成物を製造した。このペレットを射出成形し、1/8インチ厚の抗折試験片を得た。この試験片を用いて、曲げ強度、曲げ歪み(島津製作所(株)オートグラフAG5000B)を測定した。熱変形温度(18.6kg/cm<sup>2</sup>荷重)もこの試験片を用いて窒素雰囲気下で測定(安田精機(株)D-500-PC)した。摺動特性については、摺動用リングを成形し、スラスト摩擦摩耗試験機(オリエンテック製)を用いて測定した。相手材には鋼(S45C)を用いた。結果は、表1に示した。

#### 【0056】実施例2及び3

表1に記載の官能基含有シラン化合物を用いた以外は、実施例1と同様の方法にて樹脂組成物を製造し、物性の測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0057】実施例4

PPS樹脂を大日本インキ化学工業(株)製(C-106、310℃における剪断速度1200/秒で測定した溶融粘度が、60Pa·s)に変更した以外は、実施例1と同様の方法にて樹脂組成物を製造し、物性の測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0058】比較例1

PPS樹脂(呉羽化学工業(株)製W-205A、310℃における剪断速度1200/秒で測定した溶融粘度が、100Pa·s)90重量部及びPTFE(旭硝子(株)製フルオンルブリカントL-169J)10重量部に、官能基含有シラン化合物(GE東芝シリコン(株)製 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン; TSL8331)1.0重量部をブレンドし、2軸押出機を用いて320℃で溶融混練りしてペレット化し、樹脂組成物を製造した。その後、実施例1と同様にして、物性の測定を行った。結果を表1に示す。

## 【0059】実施例5

合成例1で製造した芳香族ポリアミドイミド樹脂20重量部、PPS樹脂（呉羽化学工業（株）製W-205A、310℃における剪断速度1200/秒で測定した熔融粘度が、100Pa・s）30重量部、PTFE（旭硝子（株）製フルオナルブリカントL-169J）10重量部及びガラス繊維（旭ファイバーグラス（株）製CS03JAFT523）40重量部に、官能基含有シラン化合物（GE東芝シリコン（株）製γ-アミノプロピルトリエトキシシラン；TSL8331）0.6重量部をブレンドし、2軸押し出し機を用いて320℃で熔融混練りしてペレット化し、樹脂組成物を製造した。その後、実施例1と同様にして、物性の測定を行った。結果を表2に示す。

## 【0060】比較例2

PPS樹脂（呉羽化学工業（株）製W-205A、310℃における剪断速度1200/秒で測定した熔融粘度が、100Pa・s）50重量部、PTFE（旭硝子（株）製フルオナルブリカントL-169J）10重量部及びガラス繊維（旭ファイバーグラス（株）製CS03JAFT523）40重量部に、官能基含有シラン化合物（GE東芝シリコン（株）製γ-アミノプロピルトリエトキシシラン；TSL8331）0.6重量部をブレンドし、2軸押し出し機を用いて320℃で熔融混練りしてペレット化し、樹脂組成物を製造した。その後、実施例1と同様にして、物性の測定を行った。結果を表2に示す。

## 【0061】実施例6

合成例1で製造したPAI樹脂24重量部、PPS樹脂（呉羽化学工業 製W-205A、310℃における剪断速度1200/秒で測定した熔融粘度が、100Pa・s）34重量部、PTFE（旭硝子（株）製フルオナルブリカントL-169J）12重量部及び炭素繊維（東邦レーヨン（株）製ベスファイトHTA-C6-US）30重量部に、官能基含有シラン化合物（GE東芝シリコン（株）製γ-アミノプロピルトリエトキシシラン；TSL8331）0.7重量部をブレンドし、2軸押し出し機を用いて320℃で熔融混練りしてペレット化し、樹脂組成物を製造した。その後、実施例1と同様にして、物性の測定を行った。結果を表2に示す。

## 【0062】比較例3

PPS樹脂（呉羽化学工業 製W-205A、310℃における剪断速度1200/秒で測定した熔融粘度が、100Pa・s）58重量部、PTFE（旭硝子（株）製フルオナルブリカントL-169J）12重量部及び炭素繊維（東邦レーヨン（株）製ベスファイトHTA-C6-US）30重量部に、官能基含有シラン化合物（GE東芝シリコン（株）製γ-アミノプロピルトリエトキシシラン；TSL8331）0.7重量部をブレンドし、2軸押し出し機を用いて320℃で熔融混練りしてペレット化し、樹脂組成物を製造した。その後、実施例1と同様にして、物性の測定を行った。結果を表2に示す。

## 【0063】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
PAI樹脂	50	50	50	50	
PPS樹脂 (A)	40	40	40		90
(B)				40	
PTFE	10	10	10	10	10
化合物	1.0			1.0	1.0
		1.0			
			1.0		
曲げ強度(MPa)	90	90	90	80	70
曲げ弾性率(GPa)	5	5	5	5	4
曲げ歪み(%)	2.0	2.0	1.9	1.8	1.9
熱変形温度(℃)	230	230	230	240	110
限界PV (kg/cm <sup>2</sup> ・cm/s)					
A (試験速度:10cm/s)	2500	2500	2500	2500	550
B (試験速度:50cm/s)	1750	1700	1500	1750	500
C (試験速度:150cm/s)	1125	1125	1100	1125	500
動摩擦係数	0.14	0.14	0.15	0.14	0.17
比摩耗量 (10 <sup>-2</sup> mm <sup>3</sup> /kg・km)	0.9	1.0	1.2	1.0	2.0

注) PPS樹脂 (A) 呉羽化学工業製 W-205A

PPS樹脂 (B) 大日本インキ化学工業製 C-106

化合物: ;  $\gamma$ -  
;  $\gamma$ -  
;  $\gamma$ -

【0064】

表2

	実施例5	比較例2	実施例6	比較例3
PAI樹脂	20		24	
PAS樹脂 (A)	30	50	34	58
PTFE	10	10	12	12
ガラス繊維	40	40		
炭素繊維			30	30
化合物	0.6	0.6	0.7	0.7
曲げ強度 (MPa)	260	250	250	230
曲げ弾性率 (GPa)	14	13	20	18
曲げ歪み (%)	1.7	1.7	1.2	1.2
熱変形温度 (°C)	275	260	275	260
限界PV (kg/cm <sup>2</sup> · cm/s)				
A (試験速度: 10cm/s)	2500	1500	1700	1200
B (試験速度: 50cm/s)	2500	1200	2000	1000
C (試験速度: 150cm/s)	2000	1125	3000	1000
動摩擦係数	0.14	0.14	0.15	0.14
比摩耗量 (10 <sup>-2</sup> mm <sup>3</sup> /kg · km)	0.9	1.0	1.2	1.0

注) PPS樹脂 (A) 呉羽化学工業製 W-205A

化合物: ;  $\gamma$ -

【0065】

【発明の効果】本発明は、(A) 芳香族ポリアミドイミド樹脂、(B) ポリアリーレンスルフィド樹脂、及び (C) フッ素樹脂を含有する樹脂成分100重量部に対して、(D) 官能基含有シラン化合物0.01~10重量部を含有せしめてなる樹脂組成物である。この樹脂組成物は、摺動特性 (PV値、摩擦、摩耗特性) に優れ、

かつ耐熱性、溶融時の流動性及び強度、韌性に優れたもので、特に、従来の技術で得られるポリアリーレンスルフィド樹脂、フッ素樹脂及び官能基含有シラン化合物からなる樹脂組成物の摺動特性、耐熱性を大幅に改良したものである。これは、本発明で特定した芳香族ポリアミドイミド樹脂を配合することにより初めて得られる効果に基づくものと考えられる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08L 27/12

81/02

識別記号

FI

C08L 27/12

81/02

(参考)

( 1 ) 01-226588 ( P2001-226588A )

Fターム(参考) 4J002 BD123 BD143 BD153 CM041  
CN012 EX066 EX076 EX086  
FD010 FD020 FD030 FD090  
FD130  
4J043 PA02 PA15 PC015 PC135  
QB58 RA05 RA34 SA11 SA42  
SA52 SB01 SB02 TA11 TA21  
TA22 UA041 UA121 UA122  
UA131 UA132 UA261 UA761  
UB011 UB021 UB121 UB151  
UB152 UB162 UB281 UB301  
UB401 VA011 VA021 VA022  
VA051 VA062 VA091 VA092  
VA101 XA16 YA06 ZA05  
ZA12 ZA18 ZA31 ZB47 ZB51